

|             |   |
|-------------|---|
| Title       | 非平衡熱力学と非平衡統計アンサンブル(非平衡系統計力学の基礎研究懇話会-久保セミナー第1回-,研究会報告)                           |
| Author(s)   | 北原, 和夫  |
| Citation    | 物性研究 (1987), 48(6): 699-703   |
| Issue Date  | 1987-09-20  |
| URL         | <a href="http://hdl.handle.net/2433/92816">http://hdl.handle.net/2433/92816</a> |
| Right       |   |
| Type        | Departmental Bulletin Paper   |
| Textversion | publisher   |

## 文 献

- 1) R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957) 570.  
H. Nakano: Prog. Theor. Phys. **15** (1956) 77; **17** (1957) 145.
- 2) M. Ichiyanagi: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 2963; Prog. Theor. Phys. **76** (1986) 37.
- 3) I. Prigogine: 「構造・安定性・ゆらぎ」 (松本・竹山訳, みすず書房)
- 4) H. Nakano: Prog. Theor. Phys.

## 非平衡熱力学と非平衡統計アンサンブル

イリノイ大物理(東工大・理) 北 原 和 夫

## I. 序 論

非平衡熱力学を構成する際の基本的仮定は局所的な部分系における状態変化に対して平衡熱力学における関係式がなりたつとすることである。系内に対流が存在する場合は、この部分系は流れに乗って動くわけであるから熱力学の量の時間変化はいわゆる Lagrange 微分として解釈するのが自然である。一方、非平衡熱力学に対応して、局所平衡分布から出発する非平衡統計アンサンブルの理論が Zubarev<sup>1)</sup>によって定式化されている。この Zubarev の理論における部分系として、Zubarev 流に空間に固定した部分系でなく、流れに乗って動いている質量要素をとると、非平衡熱力学との対応がうまくなることを示す。勿論、通常の線形応答理論においては、対流速場  $\vec{u}$  は 0 の極限で考えるので、重要な問題ではないが、一定の流れのある定常状態における場合などで問題となるであろう。

## II. 非平衡熱力学

非平衡熱力学は Gibbs-Duhem の関係式

$$SdT = Vdp - \sum_{\alpha} M_{\alpha} d\mu_{\alpha} \quad (1)$$

$$TS = E + pV - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} M_{\alpha} \quad (2)$$

から出発する。 $M_{\alpha}$  は化学成分  $\alpha$  の質量である。全質量  $M = \sum_{\alpha} M_{\alpha}$  で割って単位質量当りの量  $s = S/M$ ,  $e = E/M$ , および質量密度  $\rho = M/V$ ,  $\rho_{\alpha} = M_{\alpha}/V$  で表現しなおすと

$$\rho s dT = dp - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} d\mu_{\alpha} \quad (3)$$

$$T\rho_s = \rho e + p - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mu_{\alpha} \quad (4)$$

微分「d」は局所的な質量要素における時間変化をあらわすものとする、(3)は

$$\rho_s \frac{DT}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \frac{D\mu_{\alpha}}{Dt} \quad (5)$$

と解釈される。ここで

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \quad (6)$$

$\vec{u}$ は流速場である。流速場まで考えるとすると、内部エネルギー $E$ だけでは保存量でなく全エネルギー(運動エネルギーと内部エネルギー)が保存量となる。よって全エネルギーの密度 $\rho\epsilon$ を

$$\epsilon = e + \frac{u^2}{2} \quad (7)$$

と定義すると、(3)と(4)から

$$d(\rho_s) = \frac{1}{T} d(\rho\epsilon) - \frac{\vec{u}}{T} d(\rho\vec{u}) - \sum_{\alpha} \left( \frac{\mu_{\alpha} - \frac{u^2}{2}}{T} \right) d\rho_{\alpha} \quad (8)$$

が導かれる。この「d」は(5)に従って Lagrange 微分として解釈される。

$$\frac{D}{Dt}(\rho_s) = \frac{1}{T} \frac{D(\rho\epsilon)}{Dt} - \frac{\vec{u}}{T} \frac{D(\rho\vec{u})}{Dt} - \sum_{\alpha} \left( \frac{\mu_{\alpha} - \frac{u^2}{2}}{T} \right) \frac{D\rho_{\alpha}}{Dt}. \quad (9)$$

$\rho\vec{u}$ が運動量密度であることに注意する。これと、エネルギー、運動量、質量の保存則

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\epsilon) + \text{div}(\rho\epsilon\vec{u} + p\vec{u} + \vec{j}_{\epsilon}) = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u}) + \text{div}(\rho\vec{u}\vec{u} + p\underline{1} - \underline{\underline{\sigma'}}) = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{\alpha} + \text{div}(\rho_{\alpha}\vec{u} + \vec{j}_{\alpha}) = 0 \quad (12)$$

より、エントロピー収支の式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s) + \text{div}\vec{j}_s = \sigma[S] \quad (13)$$

が得られる。 $\vec{j}_{\epsilon}$ はエネルギー流の散逸部分で通常

$$\vec{j}_{\epsilon} = Q - \vec{u}\underline{\underline{\sigma'}} \quad (14)$$

と書き、熱  $\vec{Q}$  を定義する。  $\underline{\underline{\sigma'}}$  は粘性応力テンソル、  $\vec{j}_\alpha$  は成分  $\alpha$  の拡散流である。エントロピー流  $\vec{J}_s$  は

$$\vec{J}_s = \rho_s \vec{u} + \frac{1}{T} (\vec{j}_\varepsilon + \vec{u} \underline{\underline{\sigma'}} - \sum_\alpha \mu_\alpha \vec{j}_\alpha) \quad (15)$$

エントロピー生成速度  $\sigma$  [S] は

$$\sigma [S] = \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) \cdot \vec{j}_\varepsilon + \text{grad} \left( \frac{\vec{u}}{T} \right) : \underline{\underline{\sigma'}} - \sum_\alpha \text{grad} \left( \frac{\mu_\alpha}{T} \right) \cdot \vec{j}_\alpha \quad (16)$$

と書かれる。

### Ⅲ. 局所平衡分布

N粒子系を考え、それぞれの粒子の運動量と座標を  $\vec{p}_i, \vec{q}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) とし、位相空間の代表点を

$$\Gamma = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) \quad (17)$$

と表わす。微視的な質量密度  $\rho(\Gamma, \vec{x})$  および運動量密度  $\vec{p}(\Gamma, \vec{x})$  を

$$\rho(\Gamma, \vec{x}) = \sum_i m \delta(\vec{q}_i - \vec{x}), \quad \vec{p}(\Gamma, \vec{x}) = \sum_i \vec{p}_i \delta(\vec{q}_i - \vec{x}) \quad (18)$$

で定義する。それらのアンサンブル平均より

$$\langle \rho(\Gamma, \vec{x}) \rangle_t \vec{u}(\vec{x}, t) = \langle \vec{p}(\Gamma, \vec{x}) \rangle_t \quad (19)$$

によって流速場  $\vec{u}(\vec{x}, t)$  を定義する。この流速場を用いて流線  $\vec{X}(\vec{a}, t)$  を次のように定義する。

$$\frac{d}{dt} \vec{X}(\vec{a}, t) = \vec{u}(\vec{X}(\vec{a}, t), t) \quad (20)$$

$$\vec{X}(\vec{a}, 0) = \vec{a}. \quad (21)$$

$\vec{X}(\vec{a}, t)$  は初めに  $\vec{a}$  に居た質量要素が流速場に乗って動いてゆく様子をあらわす。局所平衡分布を次のように定義する。

$$f_\ell(\Gamma, t) = Q_\ell^{-1}(t) \exp \left[ - \int d\vec{a} \sum_m F_m(\vec{X}(\vec{a}, t), t) P_m(\Gamma, \vec{X}(\vec{a}, t)) \right]$$

(22)

ここで  $Q_l(t)$  は規格化定数,  $F_m(\vec{X}, t)$ ,  $P_m(\Gamma, \vec{x})$  はそれぞれ,  $F_0(\vec{X}, t) = \beta(\vec{x}, t) = \frac{1}{T(\vec{x}, t)}$ ,  $F_1(\vec{x}, t) = -\beta(\vec{x}, t) \vec{u}(\vec{x}, t)$ ,  $F_2(\vec{x}, t) = -\beta(\vec{x}, t) [\mu(\vec{x}, t) - \frac{1}{2} u(\vec{x}, t)^2]$ ,  $P_0(\Gamma, \vec{x}) = H(\Gamma, \vec{x})$  [エネルギー密度],  $P_1(\Gamma, \vec{x}) = \vec{p}(\Gamma, \vec{x})$ ,  $P_2(\Gamma, \vec{x}) = \rho(\Gamma, \vec{x})$  である。パラメーター  $F_m(\vec{x}, t)$  は, 局所平衡分布で決まる  $P_m(\Gamma, \vec{x})$  の期待値がアンサンブル平均と同じになる, という条件で決定される。

$$\langle P_m(\Gamma, \vec{x}) \rangle_t = \langle P_m(\Gamma, \vec{x}) \rangle_t^l \quad (23)$$

(局所平衡分布の期待値)

全エントロピーを

$$S(t) = - \int d\Gamma f_l(\Gamma, t) \ln f_l(\Gamma, t) \quad (24)$$

で定義し, 局所的エントロピー密度を

$$S(t) = \int d\vec{a} S(\vec{x}(\vec{a}, t), t) \quad (25)$$

で定義すると,

$$\frac{D}{Dt} S(\vec{x}, t) = \sum_m F_m(\vec{x}, t) \frac{D}{Dt} \langle P_m(\Gamma, \vec{x}) \rangle_t \quad (26)$$

が得られるが, これは熱力学における局所平衡の仮定(9)に他ならない。

#### IV. 非平衡統計アンサンブル

局所平衡分布  $f_l(\Gamma, t)$  を主要部分とする非平衡統計アンサンブルを構成しよう。Zubarev の方法を少し変えて

$$B_m(\vec{a}, t) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} [F_m(\vec{x}(\vec{a}, t+t_1), t+t_1) \times P_m(\Gamma(t_1), \vec{x}(\vec{a}, t+t_1))] \quad (27)$$

という量が  $\varepsilon \rightarrow 0$  で Liouville 方程式を満たすことを示せばよい。実際 [ $H_N$  は全系のハミルトニアン],

$$\frac{\partial}{\partial t} B_m(\vec{a}, t) + \{B_m(\vec{a}, t), H_N\}$$

$$= \varepsilon [F_m(\vec{X}(\vec{a}, t), t) P_m(\Gamma, \vec{x}(\vec{a}, t)) - B_m(\vec{a}, t)] \quad (28)$$

となるので右辺は $\varepsilon \rightarrow 0$ で0となる。それゆえ、非平衡統計アンサンブル $f(\Gamma, t)$ は $B_m(\vec{a}, t)$ の汎関数と考えてよく $[\varepsilon \rightarrow 0]$ で、たとえば、

$$f(\Gamma, t) = Q^{-1}(t) \exp \left[ - \int d\vec{a} \sum_m B_m(\vec{a}, t) \right] \quad (29)$$

とおくと、

$$\begin{aligned} B_m(\vec{a}, t) &= F_m(\vec{x}(\vec{a}, t), t) P_m(\Gamma, \vec{x}(\vec{a}, t)) \\ &\quad - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \frac{\partial}{\partial_1} \{ F_m(\vec{x}(\vec{a}, t+t_1), t+t_1) \\ &\quad P_m(\Gamma(t_1), \vec{x}(\vec{a}, t+t_1)) \} \end{aligned} \quad (30)$$

と書けることから $B_m(\vec{a}, t)$ の第1項が局所平衡分布を与えることがわかる。

## V. まとめ

Lagrange 描像に基く局所平衡の仮定の熱力学の表式に適合する局所平衡分布の形を決め、また、主要部分としてこの局所平衡分布をあらわすような非平衡統計アンサンブルを求めた。平衡の近傍では、線形応答を与える。その際、 $\vec{u} \rightarrow 0$ とするので、 $\vec{x}(\vec{a}, t) \rightarrow \vec{a}$ となり Zubarev の定式化と一致する<sup>2)</sup>。

## 文 献

- 1) スーパーレフ「非平衡統計熱力学下」(久保亮五監訳 丸善 1977年)
- 2) 詳しい計算は、東工大における講義録「非平衡統計物理学」、イリノイ大学における講義録「Nonequilibrium Statistical Mechanics」がありますので御希望の方にお送り致します。

## 散逸のある場の量子論と非平衡統計力学

筑波大・物理 有 光 敏 彦

### § 1. はじめに